

KCl: Pb²⁺錠剤の高不純物濃度特性

浅田 弘志* 中峠 哲朗*

Behavior of Spectra of KCl:Pb²⁺ Tablet
by Highly Doped Impurity

Hiroshi ASADA and Tetsuro NAKATAO

(Received Aug. 9, 1984)

The spectra of highly lead doped KCl crystal (to the extent of 2.7×10^{-1} mol%) is studied. In order to obtain the samples of very high concentration, a tablet method is used.

Firstly, at high concentration above 10^{-2} mol%, a new absorption band, which may be composed of a few bands, is arised close by the lower-energy side of A-band. According to increasing concentration, (1) the new band grows and excels A-band in intensity, but has no emission bands, (2) the wavelength at the peak shifts to longer wavelength side by 8 nm at 2.7×10^{-1} mol% and the band width becomes fairly broader, and (3) A-band remains at the shoulder of the new band in absorption spectrum, and is not affected by the new band in emission or excitation spectrum. Secondly, A'-band appears and grows up rapidly above 10^{-2} mol%, so that A'-band should be one of aggregation center.

1 序 論

2価不純物を多く含むアルカリ・ハライド結晶中の不純物欠陥は複雑な挙動を示す。例えば、不純物イオンと正イオン空孔からなるdipoleやdipoleの集合体などを生じ、またそのために分光スペクトルは不純物濃度や熱処理により顕著な変化を示す例が報告されている^(1,2,4~7)。しかしながら、不純物量を極めて多量に含む領域については、再現性良く単結晶を作る事が困難であるために

* 応用物理学科

研究がむづかしい。なお、この目的では、単結晶の他に多結晶を用いる方法があるが、あまり用いられていない。

今回の実験では、多結晶（錠剤）の作成法を改良し、高濃度領域でも不純物量を制御しやすく、更に不純物が均一に分散している試料をつくる事によって、大きい Pb^{2+} 濃度領域を含む広い範囲について、A 帯付近の吸収・蛍光・励起の各種スペクトルを測定した。その結果、 Pb^{2+} 濃度が増加し、 $10^{-2}\text{mol}\%$ 以上になると、A 吸収付近のスペクトルが大きく変化すること、その他を得たので報告する。

2 錠剤作成と分光測定

スペクトルの測定には、主として単結晶が用いられるが、特に測定に必要な大きさの単結晶を得るのが困難な場合、赤外スペクトルの分野では錠剤が用いられてきた。他方、我々は不純物を多量に含む結晶のスペクトルを研究する目的で錠剤を用いてきた³⁾。そのとき KCl 粉末と PbCl_2 粉末とを直接混合して、そのまま錠剤にする方法、水溶液から $\text{KCl}:\text{Pb}_2$ 粉末を析出させ、それを用いて錠剤を得る方法などを用いたのであるが、これらの方法では、不純物の混入量が少なかったり、水に関連した欠陥や不純物の問題があるので、今回は粉末作成法として新しく次の方法を用いた。

まず、 KCl 粉末に PbCl_2 粉末を $2.7 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-1}\text{mol}\%$ の割合で混入し、るつぼ内で融解した後、るつぼを炉からすみやかに取り出して、室温にまで急冷する。急冷を行うのは、偏析の影響を出来るだけ小さくして、 Pb^{2+} を融液中と同様な均一分散状態におくためである。この操作で得られた結晶はザラメ状の多結晶となっているので、それを粉砕し、300 メッシュのふるいを通した。作った粉末を約 30 分間、 80°C で乾燥させ、その後、錠剤作成器を用いて、真空状態にして $8\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧し、得られた錠剤試料のスペクトルをすみやかに測定した。

スペクトルの測定は、 D_2 -lamp を光源とし、日本分光製 CT-25N 型分光器で単色にした光を液体窒素温度においた試料に照射する。試料からの透過光あるいは、発光を同型の分光器で分光し、光電子増倍管で検出しているが、蛍光あるいは励起スペクトルにおいて、装置の分光特性に対する補正を行っていない。なお試料の測定は液体窒素温度で行った。

3 吸収スペクトルの濃度依存性

今回、 Pb^{2+} 濃度によるスペクトル変化をみるのであるが、新しい錠剤作成法を用いたので、まず仕込み濃度と出来上がった試料中の濃度の関係を調べた。濃度測定は、作った錠剤あるいは、るつぼ内で出来たザラメ状の試料から一部を取り出し、直流ポーログラフイーで定量分析を行った。測定結果を Fig. 1 に示すが、希望する濃度の試料が簡単に得られている。

次に、 $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ の A 帯 (271nm) 付近における吸収スペクトルの不純物濃度による変化を測定した例を Fig. 2 に示す。(1) 先ず Fig. 2(a)

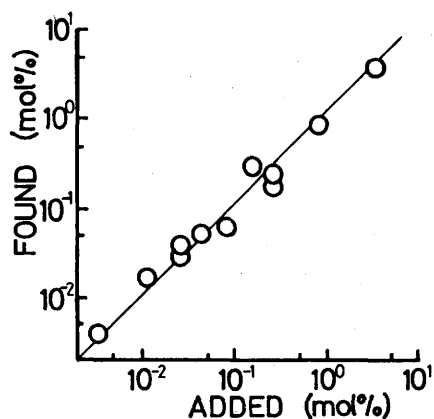


Fig.1 Relation between lead concentrations; initially added and finally found.

は吸収強度の濃度依存性をみるために、最大値をプロットしてある。不純物量が 10^{-2} mol%までの低濃度領域では、吸収強度は濃度に比例して増加する。しかし、それ以上の高濃度領域では、吸収強度の増加は飽和する。(2) また、それとともにスペクトル波形も変化し、その様子をFig. 2(b)に示している。吸収帯の全体の形状は、(1)中の低濃度領域ではsimple bell shapeをもつが、高濃度領域では長波長側に長くスノを引いた形になり、そのピーク位置は Pb^{2+} 濃度が多くなる時、わずかに移動する。その移動量は 2.7×10^{-1} mol%の試料で8 nmである。(3) 上に述べたピーク位置の移動は、そこに新たな吸収帯が現れたためであり、その新しい吸収帯は濃度の増加に従ってA吸収以上に大きい吸収強度に達する。この時、A吸収は新しい吸収帯の肩部分271 nm付近に移動せずに残っているが、半値幅は4~5 nm程度広がっていると思われる。また、長波長側に長いスノを示す部分は、複数の吸収帯より成ると考えられる。今回は、吸収帯を個々の吸収帯に分離していないので、以後、観測スペクトルからA帯およびA'帯(5で述べる)を除いた吸収帯を単にA*吸収帯と呼ぶ。

参考として、錠剤法による試料の再現性を示すために、図中 2.7×10^{-1} mol%の測定データでバラッキの大きい2つの試料例を比較して示してある。

4 高濃度領域のスペクトル

今回現れた吸収スペクトルの大きな変化は、Marculescu^{4,5)}やMugenski⁶⁾らの報告と大きく異っている。その原因として、今回測定した不純物濃度は高く、これまで行われている実験(高々 10^{-2} mol%)の数十倍の高濃度である。従って不純物欠陥に一層複雑な変化が起きている事が予想される。

高濃度不純物試料で最も興味ある課題は、不純物の集合体欠陥であるから、今回の実験結果についても、集合体欠陥との関連を考えながら、吸収・蛍光・励起スペクトルの特性を検討する。

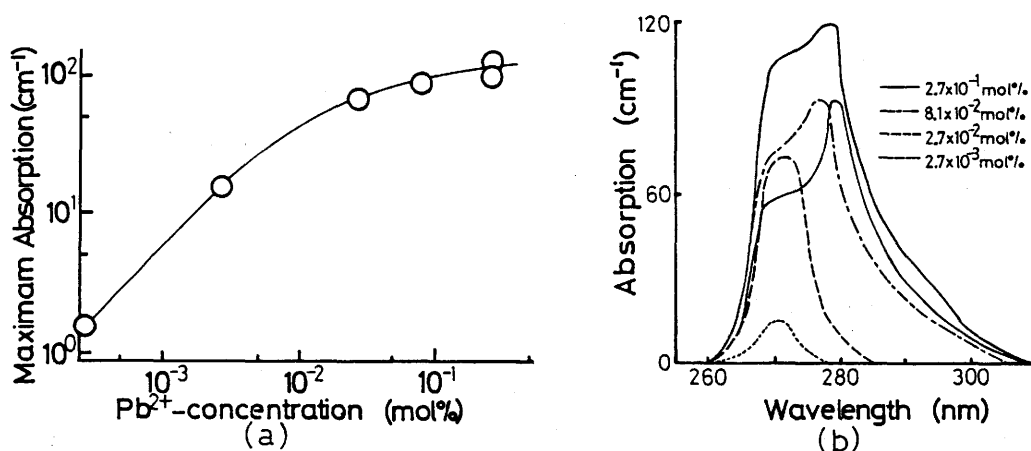


Fig.2 Absorption spectra at various impurity concentration.

(a) Concentration dependence

(b) Absorption spectra: Two curves in full line (2.7×10^{-1} mol%) indicate the largest difference in the sample made by the tablet method.

4.1 Pb^{2+} の集合体欠陥についての従来の研究

高濃度不純物の結晶に関する従来の報告においては、不純物濃度は高々 $10^{-2}\text{mol}\%$ であり、Fig. 2 (b)において、吸収帯の形が simple bell shape を示している領域内にあるが、それらについても集合体欠陥の討論がいくつか行われている。そのうち $\text{KCl}:\text{Pb}^{2+}$ 単結晶に関する報告は次のようである。Marculescu ら⁷⁾は 50°C でアニール処理を施すと、 $230\sim 260\text{nm}$ 付近と 290nm 付近に吸収帯（それぞれ C' 、 A' 吸収帯）が現れることを示し、これらの吸収帯は集合体欠陥であるとしている。さらに、これら A' 吸収帯と C' 吸収帯で励起した蛍光スペクトルが同じ位置に蛍光帯を持つことから、 A' 帯と C' 帯の間にエネルギーの移動があると述べている。また、Mugenski ら⁶⁾は結晶を室温で一年以上保存した場合に、 A 帯 (271nm) の吸収強度が減少して、吸収帯の幅が広くなること、あるいは、 220°C で数百時間といった長時間にわたってアニール処理を施すと、 265nm と 280nm に吸収帯が現れることなどから、2種類の集合体欠陥の存在を提示した。

4.2 蛍光強度の二次元分布

蛍光・励起スペクトルの相互関係を調べる。そのために縦軸に励起波長を、横軸に蛍光波長を取って発光の強度分布を等高線で地図のように表した (Fig. 3)。測定は、濃度 $2.7 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-1}\text{mol}\%$ の範囲で5点について行ったが、それらの結果のうち、図には不純物濃度が $2.7 \times 10^{-3}\text{mol}\%$ (Fig. 3(a)) と $2.7 \times 10^{-1}\text{mol}\%$ (Fig. 3(b)) の2つを示す。「等高線」は蛍光の強度分布を比較するために、それぞれの試料における最大値を基準にとって、相対強度を10段階で表し、点線で補助的に中間段階を表した。

濃度のいかんにかかわらず、蛍光強度の最大となるA点（頂点）は同一位置であり、A発光に対応して励起波長が 271nm 、蛍光波長が 340nm である。またスペクトル形もほぼ同形であり、この頂点Aを通る $\text{F}_\text{A}-\text{F}_\text{A}$ 、 $\text{E}_\text{A}-\text{E}_\text{A}$ 線上で測定した蛍光スペクトルと励起スペクトルを示しておく。

高濃度では、 A' 点に A' 帯に対応する発光帯が加わると共に、A発光のスソ、特に線 $\text{E}_\text{A}-\text{E}_\text{A}$ の右側に広く蛍光領域が拡がっている。この A' 発光付近のようすをみるために $\text{F}_\text{A}'-\text{F}_\text{A}'$ 、 $\text{E}_\text{A}'-\text{E}_\text{A}'$ 線上での蛍光、励起スペクトルを併せて記した。

更に Fig. 3 中には、これらと比較するために、吸収スペクトルを併せて記してある。高濃度試料では、4に述べたように吸収ピーク位置は蛍光の最大位置Aと異っているので、吸収のピーク位置 ($\text{F}_\text{P}-\text{F}_\text{P}$ 線上) で励起した蛍光スペクトルと $\text{E}_\text{P}-\text{E}_\text{P}$ 線上の励起スペクトルを同時に記してある。

4.3 蛍光スペクトルの検討

ここで、高濃度試料における蛍光を低濃度試料の蛍光と比較してみると、

(1) 蛍光分布の頂点Aの位置（蛍光波長、励起波長）は、大略的にはほとんど一定であり、形も同形であって、吸収スペクトルの大きな変化とは無関係である。更に詳しくみると、A点の蛍光波長はわずかであるが、濃度の増加と共に数nm増加し、半値幅も数nm程度拡がっている。例えば、 $\text{F}_\text{A}-\text{F}_\text{A}$ 線上で測定した蛍光スペクトルの比較例を Fig. 4 に、また $\text{E}_\text{A}-\text{E}_\text{A}$ 線上の励起スペクトルの例を Fig. 5 に示す。

(2) 高濃度試料において、新しくかつ強く現れる A^* 吸収帯による蛍光強度分布の変化を調べる。強度分布 (Fig. 3(b)) では、 A' 発光による変化以外に、 A^* 吸収帯で励起した事による変化は見られ

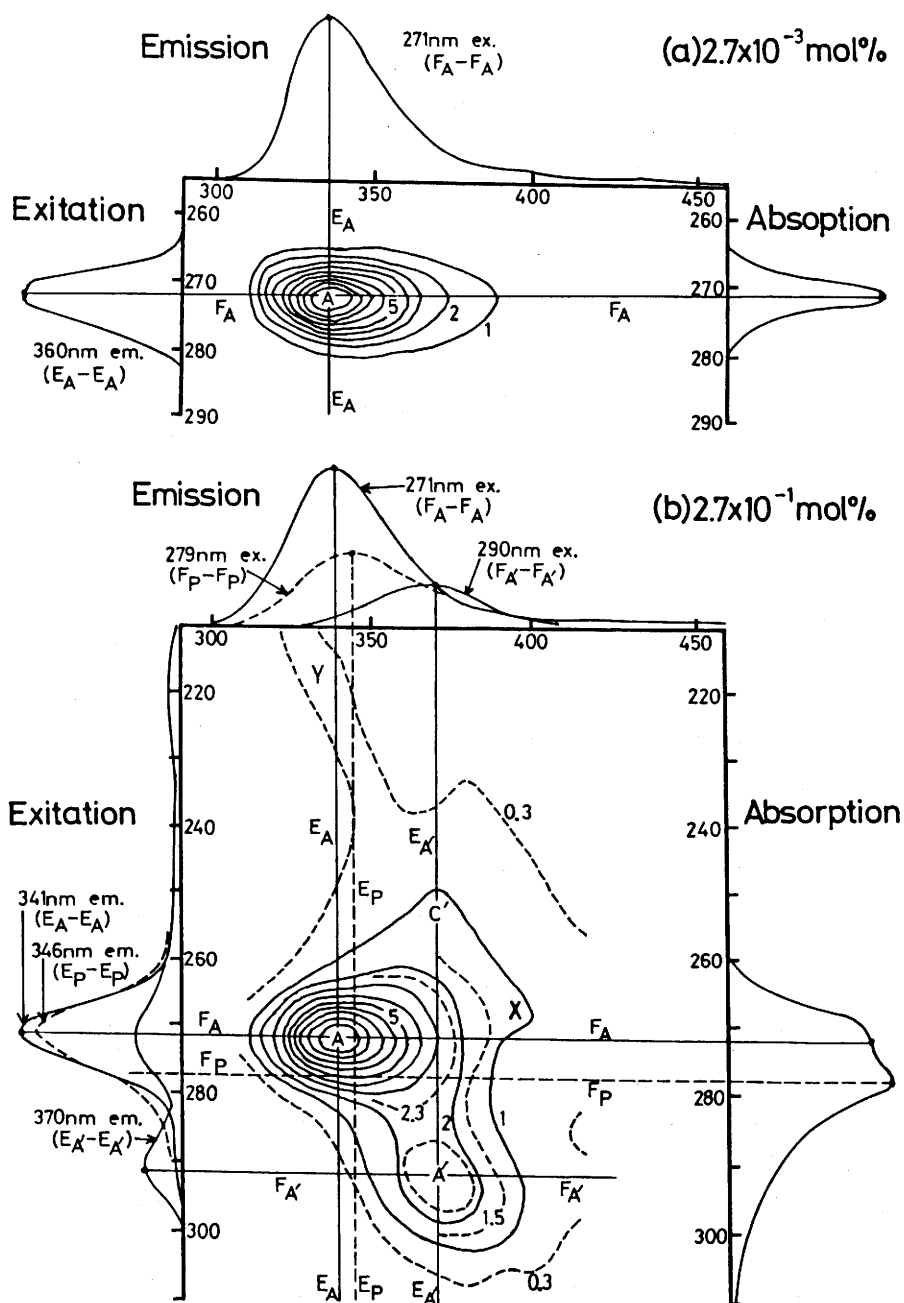


Fig.3 Distribution of the emission intensity

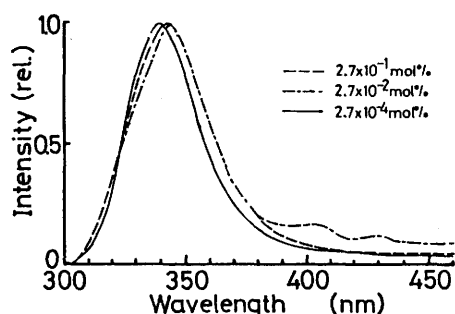


Fig. 4 Emission spectra excited at 271nm.

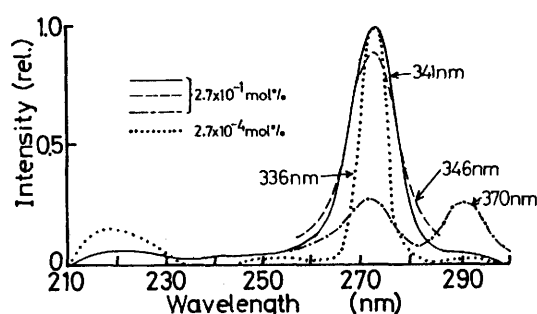


Fig. 5 Excitation spectra excited at various wavelength. The curves for the 2.7×10^{-1} mol% sample are plotted in relative intensity to the peak at 341nm.

ない ($F_p - F_p$ 線付近) こと, また A^* 帯中のいくつかの点で励起した時の蛍光についても同様であった事より, A^* 吸収帯は発光機構を持っていないと結論される。

(3) A 帯に関する従来の研究では, 今回 (1), (2) に述べたような吸収スペクトルの変化, 特に A^* 帯生成についての報告はない。ただ参考になると思われる例として, Mugenski の報告⁶⁾ (単結晶を室温で一年以上保存した場合) がある。そこでは A 発光の形が大きく変化し, 蛍光のピーク波長は, 励起波長が 13 nm 長くなると, 30 nm 程変化すると報告されている。ただ, この場合, 吸収スペクトルについては記していない。他方, 今回は蛍光ピーク位置のズレは数 nm 程度にすぎず, またその近くに新しく発光機構を持たない強い吸収帯がみられた。

(4) A' 帯については, Mugenski らの報告 (単結晶) と多少異なる結果が得られている。彼らの報告では, 50℃ でアニール処理を施した時, A' 帯が生じ, 600℃ から急冷した時, この A' 帯が小さくなると述べている。両実験を比較すると, 試料が急冷操作を経ているという点では類似しているが, 単結晶と多結晶の違いがあり, 特に不純物濃度が極端に違う。

一方, 蛍光強度の濃度依存性をみると, 今回の我々の実験では, A' 帯は濃度に比例する A 帯と異なり, ある濃度 (今回の場合 10^{-2} mol% 付近) から急激に大きくなることを見出した。

このように A' 帯が, 特に大きい不純物濃度で出現したと, 及び急冷操作を経ているにもかかわらず観測されたことは, これまでも論じられているように A' 帯が集合体欠陥であることを説明するものと考えられる。

(5) A 及び A' 帯以外の弱い蛍光については詳しい議論は行わないが, いくつかの特徴を示しておく。

(i) Fig. 3 (b) 中, A 点の右上にある C' 点付近及び A 点の右にある X 付近には弱く, 幅の広い発光帯がある。これらは A' 帯と同様に, 高濃度領域においてのみ現れてくる。このうち C' 付近の発光帯は, 他の報告と比較すれば A' 帯と対になっている C' 帯であろう。

(ii) A 点よりも長波長側の 210 ~ 230 nm にある領域 (図中 Y で記した領域) での蛍光は, 低濃度領域でも現れており, この時 A 発光に次ぐ大きさである。しかし, この発光帯は試料によるバラツキが大きいので, 今回は詳しい議論は行わない。なお, この領域についての従来の報告はなく, また

この波長はB吸収(212 nm)の長波長側にあたる。

4.4 試料の問題点

今回は、不純物濃度の特に大きい範囲までにわたって実験した。その結果、A吸収の位置やA発光のスペクトルは、ほとんど変化しないが、長波長側に新たな吸収帯が現れる。この吸収帯は発光機構を持たない。

A'帯とC'帯については、概略的に従来の報告と同様であるが、出現状況がこれまでの報告と著しく異なる。

一般に不純物量が多くなると試料作成法や作成後の処理によって生成される集合体欠陥の構造や内容が異なることは十分可能性がある。したがって、今回の諸特徴が従来の研究と異なる理由を検討するためには、例えば錠剤と単結晶とを比較するなど、結晶作成法による差異、結晶作成から測定までの時間の差異を含めた広い範囲の不純物濃度特性を研究する必要がある。

5 結 論

不純物を多く含むKCl:Pb²⁺結晶のスペクトルを錠剤を用いて測定した(濃度 $2.7 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-1}$ mol%)。錠剤作成の原粉末は、不純物を多く入れるために、これまでは水溶液から急激に析出させて得ていたが、今回はその改良法として融液を急冷させて得た多結晶から作った。この方法で得た錠剤のスペクトルを測定して、次の結果を得た。

(1) Pb²⁺濃度が少ない時は、Pb²⁺のA吸収(271 nm)はほぼsimple bell shapeである。この時、吸収強度は濃度に比例して増加する。濃度が 10^{-2} mol%以上になると、A吸収の長波長側近傍に新たな吸収帯A*が現れ、それと共にA吸収の強度は飽和する。A*吸収帯は複数の吸収帯より成ると考えられ、濃度の増加に従いA吸収以上に大きい吸収強度を持ったり、長波長側に長いスソを示すまでになるが、発光機構を持っていない。この間、A吸収の位置や、A発光のスペクトルに大きな変化は見られない。

(2) Pb²⁺の高濃度領域でA'帯が現れる。このA'帯はA帯と異なり、濃度の増加に従い急激に大きくなる。このA'帯に関してMugenskiが単結晶で行った実験では、600℃から急冷すると小さくなると述べている。この報告と異なり、今回の実験で急冷操作を行っているにもかかわらずA'帯が観測された事は、A'帯が高い不純物濃度で特に大きく現れるためと考えられる。この事は、A'帯が集合体欠陥である事を示唆している。またA'帯と対になって現れるC'帯も高濃度領域において現れる。

(3) 蛍光の強度分布から、(1)、(2)で述べた以外に、いくつかの発光帯が見られた。これについては議論しなかったが、210～230 nmにも発光帯が現れる。

REFERENCE

- 1) L. Marculescu and S. Frunza: Phys. Stat. Sol., (b)93 (1979) K59
- 2) P. Grau, M. Dubiel and G. Berg: Phys. Stat. Sol., (b)98 (1980)

- 3) T. Nakatao and H. Asada: Japan. J. appl. Phys., 17 (1978) 1355
- 4) L. Marculescu: Phys. Stat. Sol., (b)77 (1976) 353
- 5) L. Marculescu, M. Popescu, I. Baltog and C. Ghita: Phys. Stat. Sol.; (b)77 (1976) 701
- 6) E. Mugenski and J. Z. Damm: Phys. Stat. Sol.,(b)101 (1980) 783
- 7) L. Marculescu and C. Ghita: Phys. Stat. Sol., (b)75 (1976) 375